

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053800

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C08J 11/10
B09B 3/00
B29B 13/10
// C08G 63/91
C10G 1/10
B29K 67:00
B29K105:26

(21)Application number : 10-222498

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
JAPAN ORGANO CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1998

(72)Inventor : MATSUBARA KAZUHIRO
SUZUKI AKIRA
IWAMORI TOMOYUKI
KAWASAKI SHINICHIROU

(54) DECOMPOSITION TREATMENT OF WASTE PLASTIC AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a continuously operatable method for carrying out decomposition treatment of a waste plastic, capable of recovering a high-purity monomer, hardly containing an insoluble impurity content of catalyst, etc.

SOLUTION: In this waste plastic decomposing treatment method for reacting supercritical water or subcritical water with a waste plastic to hydrolyze the waste plastic and recovering the resultant monomer, a treating fluid after hydrolysis treatment is filtered with a filtering body after hydrolysis treatment under temperature conditions of 200-500° C to remove insoluble impurity and the monomer is recovered and when the difference pressure between the inlet and the outlet of the filtering body becomes definite pressure or above, the filtering body is reversely washed with supercritical water or subcritical water and regenerated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3830668

[Date of registration] 21.07.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-53800

(P 2 0 0 0 - 5 3 8 0 0 A)

(43) 公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C08J 11/10	ZAB	C08J 11/10	4F074
	CFD		4F201
B09B 3/00		B29B 13/10	4H029
B29B 13/10		C08G 63/91	4J029
// C08G 63/91		C10G 1/10	ZAB
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全5頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-222498

(22) 出願日 平成10年8月6日(1998.8.6)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 松原 一博

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100067541

弁理士 岸田 正行 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃プラスチックの分解処理方法およびその装置

(57) 【要約】

【課題】 触媒等の不溶性不純物含量の少ない高純度のモノマーを回収する連続運転の可能な廃プラスチック分解処理方法を提供する。

【解決手段】 超臨界水または亜臨界水と廃プラスチックを反応させて廃プラスチックを加水分解して生成するモノマーを回収する廃プラスチックの分解処理方法において、加水分解処理後の処理流体を200～500℃の温度条件下において濾過体で濾過して、不溶性不純物を除去して該モノマーを回収し、濾過体の入口と出口の差圧が一定圧力以上になった場合に濾過体を超臨界水または亜臨界水で逆洗してこれを再生することを特徴とする廃プラスチックの分解処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超臨界水または亜臨界水と廃プラスチックを反応させて廃プラスチックを加水分解して生成するモノマーを回収する廃プラスチックの分解処理方法において、加水分解処理後の処理流体を200～500℃の温度条件下において濾過体で濾過して、不溶性不純物を除去して該モノマーを回収し、濾過体の入口と出口の差圧が一定圧力以上になった場合に濾過体を超臨界水または亜臨界水で逆洗してこれを再生することを特徴とする廃プラスチックの分解処理方法。

【請求項2】 廃プラスチックが廃ポリエチレンテレフタレートであり、該モノマーがテレフタル酸であることを特徴とする請求項1に記載の廃プラスチックの分解処理方法。

【請求項3】 該濾過体がセラミックフィルターまたは焼結金属フィルターであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の廃プラスチックの分解処理方法。

【請求項4】 反応器と、この反応器に廃プラスチックを含む被処理物および超臨界水または亜臨界水を供給する供給系と、加水分解された後の処理流体を200～500℃の温度条件下に濾過体で濾過して不溶性不純物を除去する分離系を備えた廃プラスチックの分解処理装置において、濾過体に超臨界水または亜臨界水を逆洗媒体とする逆洗手段を設けたことを特徴とする廃プラスチックの分解処理装置。

【請求項5】 濾過体がセラミックフィルターまたは焼結金属フィルターであることを特徴とする請求項4に記載の廃プラスチックの分解処理装置。

【請求項6】 濾過体を並列して2系統以上設け、逆洗処理と濾過処理を同時に行なえるようにしたことを特徴とする請求項4または請求項5に記載の廃プラスチックの分解処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、廃棄されたポリエチレンテレフタレート等の廃プラスチックからモノマーを回収する分解処理方法およびそれに用いる装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 廃プラスチックの処理には、埋め立て法、燃焼法等種々の方法があるが、有害な廃棄物を排出しない方法として、廃プラスチックをモノマーに分解し資源化するケミカルリサイクル法がある。ケミカルリサイクル法は、原料が回収できかつ廃棄物が出ないという環境保全に役立つ処理方法である。

【0003】 容器包装リサイクル法が1997年4月に施行されてから、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称する）のリサイクル需要が高まっている。PETのケミカルリサイクル法として、触媒の存在下にアルコールやグリコール類等の溶媒を用いて加溶媒分解

反応によりPETを分解し、モノマーを回収する方法が知られている。しかしながらアルコール加溶媒分解法は、アルコールなどの溶媒を大量に使用し、触媒を必要とするためコスト高となり、しかも、引火点の低いアルコールを用いるため危険が伴う点で、工業的規模でPETを回収処理する方法としては問題がある。

【0004】 近年ケミカルリサイクル法において超臨界水分解法が着目されている。超臨界水分解法は、超臨界状態または亜臨界状態の水でPETを加水分解してテレフタル酸とエチレングリコールを回収する方法であり、有機溶媒や触媒を使用せずに、モノマーが回収できる点で優れた方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 超臨界水または亜臨界水を用いるPETのケミカルリサイクル法として、いくつかの特許が出願されているが（例えば特公平3-16328号、特開平8-3022061号、特開平5-31000号、特開平9-77905号）、モノマーとして再利用しうる高純度のテレフタル酸を回収する技術は見あたらない。

【0006】 廃PETより回収したテレフタル酸をポリエステル等のモノマーとして再利用するためには、異物（顔料、触媒）の混入の少ない高純度のものが求められる。従って、廃PETからテレフタル酸を回収する超臨界水分解法においては、不純物の除去が重要な課題となる。

【0007】 PETの重合には、通常、酸化アンチモンなどの無機触媒が用いられており、これらはそのまま製品PET中に残留している。又繊維などの不透明製品には、通常、酸化チタンなどの無機顔料が使用されている。従って、PETを超臨界水または亜臨界水によりテレフタル酸とエチレングリコールに加水分解すると、触媒や顔料などの無機成分は微粒固形物として処理流体中に残留する。これらの不純物は通常一次粒径が1μm以下と小さいため、その除去は極めて困難であり、テレフタル酸を結晶として回収する際に混入してしまう問題があった。

【0008】 液体中の微粒固形物を除去する一般的な方法として、セラミックフィルターなどの濾過体を用いる方法が知られている。この方法をPETの加水分解に適用する場合、生成するテレフタル酸の水に対する溶解度が温度によって著しく変化するため、テレフタル酸が水に完全溶解する温度条件下で濾過を行なう必要がある。

【0009】 また濾過体は経時的に目詰まりを生じるため、連続的に処理を行なうには、濾過体を定期的に逆洗して、目詰まりした固形物を除去する必要があるが、逆洗時に温度が低下すると、テレフタル酸が析出して濾過体を塞いだり、濾過体のハウジング内、あるいは配管内に析出したりする問題が生じる。

【0010】 本発明が解決しようとする課題は、PET

等の廃プラスチックを超臨界水または亜臨界水を用いて分解処理しモノマーを回収するに際し、触媒等の不溶性不純物含量の少ない高純度のモノマーを回収するために設置する濾過体にモノマーが析出しないような逆洗手段を包含した連続運転の可能な廃プラスチック分解処理方法およびその装置を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明は、超臨界水または亜臨界水と廃プラスチックを反応させて廃プラスチックを加水分解して生成するモノマーを回収する廃プラスチックの分解処理方法において、加水分解処理後の処理流体をモノマーが溶解している条件下、具体的には 2 0 0 ~ 5 0 0 ℃ の温度条件下において濾過体で濾過して、不溶性不純物を除去してモノマーを回収し、濾過体の入口と出口の差圧が一定圧力以上になった場合、例えば差圧が 0 . 1 ~ 5 . 0 M P a 、望ましくは 0 . 2 ~ 1 . 0 M P a となった場合に濾過体を超臨界水または亜臨界水で該濾過体を逆洗してこれを再生することを特徴とする廃プラスチックの分解処理方法に関するものである。

【 0 0 1 2 】 また、上記課題を解決するためのその他の発明は、反応器と、この反応器に廃プラスチックを含む被処理物および超臨界水または亜臨界水を供給する供給系と、加水分解された後の処理流体を 2 0 0 ~ 5 0 0 ℃ の温度条件下に濾過体で濾過して不溶性不純物を除去する分離系とを備えた廃プラスチックの分解処理装置において、濾過体に、超臨界水または亜臨界水を逆洗媒体とする逆洗手段を設けたことを特徴とする廃プラスチックの分解処理装置に関するものである。

【 0 0 1 3 】 ここで超臨界水とは温度 3 7 4 ℃ 以上、圧力 2 2 M P a 以上の水を示し、亜臨界水とは温度 1 0 0 ~ 3 7 4 ℃ の液体状態の水を示す。本発明において、超臨界水または亜臨界水を用いて廃プラスチックを加水分解するための反応器は、パイプ型でもベッセル型でもよい。本発明における水の超臨界状態での加水分解条件は、反応温度が 3 7 4 ℃ 以上、圧力は 2 2 - 5 0 M P a で行えばよく、水の亜臨界状態での加水分解条件としては、反応温度が 2 0 0 ~ 3 7 4 ℃ 、圧力は 1 . 6 ~ 5 0 M P a で行えばよい。

【 0 0 1 4 】 本発明の処理対象となる廃プラスチックとしては、例えば、P E T 、 6 - ナイロン、 6 - 6 ナイロン、 6 - 1 0 ナイロン、ポリカーボネート等のプラスチックを挙げることができる。

【 0 0 1 5 】 P E T を例にとると、P E T は超臨界水中または亜臨界水中で処理すると、加水分解反応が進行し、P E T の原料モノマーであるテレフタル酸とエチレングリコールに分解する。

【 0 0 1 6 】 P E T 等のポリエステル中には、モノマーを重合させるための触媒や、無機顔料等の不溶性不純物が含まれているため、加水分解処理後の処理流体は、モ

ノマー、超臨界水または亜臨界水とこれらの流体に不溶性の不純物からなるものである。従って、加水分解後の流体は、濾過体により濾過処理をして、不溶性不純物を取り除く必要がある。

【 0 0 1 7 】 濾過体としては、高温の流体を濾過できるものであれば特に限定されないが、アルミナ製のセラミックフィルター、積層金属メッシュフィルター、金属不織布フィルター、ステンレス製の焼結金属フィルターを用いればよい。

【 0 0 1 8 】 常温下では固体であるようなテレフタル酸等のモノマーも、高温高压下では溶液状である。したがって高温高压下での濾過処理により、加水分解後の流体中の触媒等の不溶性不純物のみを、濾過処理により上記濾過体上に捕捉することができ、濾過処理後の液体から不溶性不純物を含まない高純度のテレフタル酸を回収することができる。しかしながら、連続して濾過処理を行ううちに、捕捉された不溶性不純物により濾過体が目詰まりを起こし、濾過体の差圧が上がり、連続処理が困難となってくる。

【 0 0 1 9 】 そこで、濾過体が目詰まりを起こし、入口と出口の差圧が一定圧力以上となったときに、濾過体を逆洗処理する。逆洗を行うべき差圧は濾過体の種類や除去すべき不溶性不純物の種類、粒径等により異なるが通常 0 . 1 ~ 1 . 0 M P a の範囲が好的に用いられる。逆洗処理の媒体としては 2 0 0 ~ 5 0 0 ℃ の超臨界水または亜臨界水を用いる。逆洗処理媒体の温度が 2 0 0 ℃ を下回るとテレフタル酸などの析出による濾過体の目詰まりが生じ 5 0 0 ℃ を超えると例えばテレフタル酸の脱炭酸やエチレングリコールの縮合などの副反応を生じてモノマーの収率が低下する。逆洗処理の媒体として超臨界水または亜臨界水を用いることにより、テレフタル酸等の常温下で固体であるようなモノマーの固化が防止できるため、濾過面や配管を閉塞することがない。

【 0 0 2 0 】 なお濾過体を逆洗処理する場合、濾過体が収納されているハウジング内のテレフタル酸を予め低流速の超臨界水または亜臨界水で押出してから、超臨界水または亜臨界水で逆洗処理すると、テレフタル酸の回収率を大きくすることができ、かつ逆洗排水中のテレフタル酸の量を少なくすることができる。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】図 1 は、廃 P E T を対象とした請求項 4 に係る廃プラスチックの分解処理装置の概要をフロー図で表したものである。

【 0 0 2 2 】 処理対象となる廃 P E T は 2 7 0 ~ 3 0 0 ℃ に加熱して溶融し、廃 P E T 溶融槽 1 に貯留する。溶融廃 P E T は配管 4 よりポンプ 5 に供給され、ここで加圧されて配管 6 に至る。また水は配管 1 7 を介してポンプ 1 8 に供給され、ここで加圧されて、加熱器 7 で加熱され 2 0 0 ~ 5 0 0 ℃ の超臨界水または亜臨界水となって配管 3 に至る。配管 6 、配管 3 の両流体は配管 8 で合

流し、反応器9へ供給される。以上により供給系が構成される。

【0023】反応器9は、既知のベッセル型と称される縦筒型の反応器であっても、パイプ式と称される管状型の反応器であってもよいが、図1に示したのはベッセル型反応器である。

【0024】反応器9に導入（供給）された廃PETは、超臨界状態または亜臨界状態の水と混合された結果加水分解反応が進行し、モノマーとなって超臨界水または亜臨界水に溶解する。モノマー、不溶性不純物および超臨界水または亜臨界水からなる処理流体は排出配管10を介して、排出される。

【0025】図1に示したフローは、連続して濾過するために、濾過手段を2系列設けたものであり、図1に示して濾過、逆洗の工程を説明する。

【0026】まず、v1およびv3のバルブを開け（v2、v4～v11のバルブは閉める）、排出配管10からの処理流体を第1フィルター11で濾過する。処理流体中の不溶性不純物は第1フィルター11に捕捉される。

【0027】第1フィルター11の濾過面上に不溶性不純物が蓄積し、差圧が一定圧力以上に達したならば、v1およびv3のバルブを閉めると同時に、v2およびv4のバルブを開け、第2フィルターで処理流体の濾過処理を継続する。

【0028】第1フィルター11の逆洗処理に入る前に、第1フィルター11内および配管内に残留した処理流体を回収するために、押し出し処理をすることが好ましい。押し出し処理をするために、v1のバルブを開め、v3およびv10のバルブを開け、逆洗用配管2を介して第1フィルター11に超臨界水または亜臨界水を供給して、第1フィルター11および配管内に残留した処理流体を押し出して回収する。回収率が、約90％程度になるまで押し出し処理を行うことが好ましい。

【0029】次いで、第1フィルター11の逆洗処理を行う。v3およびv10のバルブを閉め、v5、v7、v9のバルブを開け、超臨界水または亜臨界水により、第1フィルター11を逆洗し、逆洗液を逆洗液貯槽14へフラッシュする。モノマーが固化しやすい場合は、第1フィルター11から逆洗液貯槽14間の配管とバルブは保温することが好ましい。

【0030】逆洗液貯槽14に溜まった不溶性不純物は、例えばモイノポンプのような固形物が移送可能な手段によって回収することができる。

【0031】第2フィルター12の差圧が一定圧力以上に上昇したならば、上記の第1フィルター11と同様に逆洗処理を行う。

【0032】まず、v2およびv4のバルブを閉めると同時にv1およびv3のバルブを開け、第1フィルター11で処理流体の濾過処理を継続する。

【0033】次に第2フィルター12の逆洗処理に入る前に、第2フィルター12内および配管内に残留した処理流体を回収するために、前述のように押し出し処理をすることが好ましい。押し出し処理をするために、v2のバルブを閉め、v4およびv11のバルブを開け、第2フィルター12に超臨界水または亜臨界水を供給して、第2フィルター12および配管内に残留した処理流体を押し出して回収する。

【0034】次いで、第2フィルター12の逆洗処理を行う。v4およびv11のバルブを閉め、v6、v8、v9のバルブを開け、超臨界水または亜臨界水により、第2フィルター12を逆洗し、逆洗液を逆洗液貯槽14へフラッシュする。モノマーが固化しやすい場合は、上記と同様に第2フィルター12から逆洗液貯槽14間の配管とバルブは保温することが好ましい。

【0035】図1に示したように、濾過手段を2系統以上設けることにより、濾過体が目詰まりして差圧が一定圧力以上となった時に、逆洗処理をしながら、他の濾過体で濾過操作を行うことができ、廃PETの分解処理を連続して運転することができる。廃PETの連続処理にこだわらなければ、濾過体を1系統とし、逆洗処理が必要な場合に、反応器9からの処理流体を逆洗中に保温した貯留槽（図示せず）に貯留するようにしてもよい。

【0036】濾過した処理流体からモノマーを回収する方法は、特に限定されないが、例えば図2に示した工程により処理すればよい。

【0037】すなわち、濾過後の処理流体は、冷却器15で冷却され、処理流体からテレフタル酸が固化して析出し、液側にはエチレングリコールと水が残る。次いで、遠心分離器などの固液分離装置16により、液体と固体を分離し、固形分をテレフタル酸貯槽19へ移し、液体分は蒸留装置20へ移送する。固体は、不溶性不純物のない純粋なテレフタル酸であり、モノマー等として再利用することができる。一方、液体分は蒸留することにより、エチレングリコールと水を分離し、それぞれ回収することができる。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は廃プラスチックを超臨界水または亜臨界水で加水分解して得られたモノマーを濾過体で濾過処理し、モノマー中の不溶性不純物を除去して高純度の原料モノマーを回収する際に用いられる濾過体を逆洗するにあたり、超臨界水または亜臨界水を用いるので、温度が低下することがなく、モノマーが濾過体やそのハウジング内、配管内に析出することがないので、濾過体を繰り返して使用することができ、装置の長期間連続運転が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明装置の一実施形態を示すフロー図

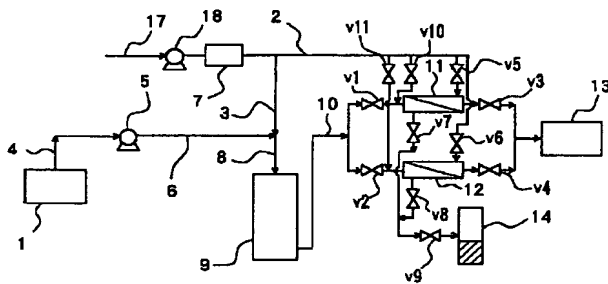
【図2】廃PETの濾過後の処理流体からモノマーを回収する一実施形態を示すフロー図

【符号の説明】

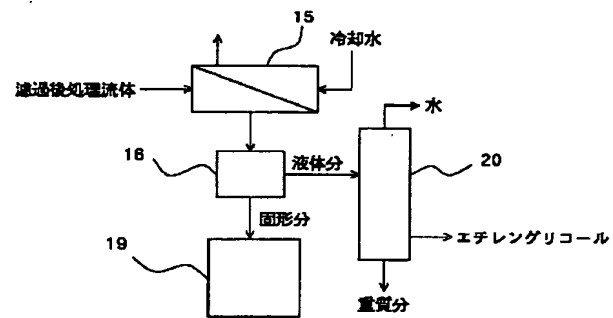
1 廃PET熔融槽
2 逆洗用配管
3, 4, 17 配管
5 供給ポンプ
6 配管
7 加熱器
8 配管
9 反応器
10 排出配管

11 第1フィルター
12 第2フィルター
13 モノマー回収系
14 逆洗液貯留槽
15 冷却器
16 固液分離器
18 供給ポンプ
19 テレフタル酸貯槽
20 蒸留塔
10 v1～v11 バルブ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C10G 1/10

B29K 67:00

105:26

識別記号

ZAB

FI

B09B 3/00

ターコード (参考)

304P

(72) 発明者 鈴木 明

東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガ
ノ株式会社内

(72) 発明者 岩森 智之

東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガ
ノ株式会社内

(72) 発明者 川崎 慎一郎

東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガ
ノ株式会社内

Fターム (参考) 4F074 AA66 AC16 AD04 AD09 EA07

EA23 EA51 EA53 EA64 EA65

EA68 EA72 EA73

4F201 AA24 AA50 AH03 AR02 AR06

BA04 BC01 BC02 BC12 BC25

BN01 BN44 BP19 BP26 BP31

4H029 CA16

4J029 AA03 AA09 AB07 BA03 CB06A

KD02 KD09 KG02 LB10